

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-235350

(43)Date of publication of application : 19.08.2004

---

(51)Int.Cl. H01L 21/306  
H01L 21/66  
H01L 27/12

---

(21)Application number : 2003-020934 (71)Applicant : SHIN ETSU HANDOTAI CO LTD

(22)Date of filing : 29.01.2003 (72)Inventor : SATO HIDEKI

TAKENAKA TAKUO  
SHINOMIYA MASARU

---

## (54) CRYSTAL DEFECT EVALUATING METHOD OF SOI WAFER AND ETCHING LIQUID

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a crystal defect evaluating method, along with an etching liquid used therefor, capable of evaluating crystal defects of an SOI wafer with an excellent defect detecting capability, using a chromium-less etching liquid that contains no toxic chromium.

**SOLUTION:** The SOT wafer is submerged in the etching liquid for etching of an SOI layer. The etch pit formed in the SOI layer is observed to evaluate crystal defects of the SOI wafer. The etching liquid contains iodine or iodide in the mixture liquid of hydrofluoric acid, nitric acid, acetic acid, and water, while maximum in capacity ratio in the etching liquid of nitric acid, with the etching rate of the SOI layer being adjusted to be 100nm/min or less.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 04.10.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIP are not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1]

It is the approach of evaluating the crystal defect of a SOI wafer by observing the etch pit which was immersed into the etching reagent in the SOI wafer, etched the SOI layer, and was formed in this SOI layer. As said etching reagent Iodine or an iodide is contained in the mixed liquor of fluoric acid, a nitric acid, an acetic acid, and water. The crystal defect evaluation approach of the SOI wafer which the capacity factor in the etching reagent of said nitric acid is the greatest thing, and is characterized by using what was adjusted so that the dirty rate of said SOI layer might become 100 or less nm/min.

[Claim 2]

The crystal defect evaluation approach of the SOI wafer indicated by claim 1 characterized by making the capacity factor of the fluoric acid in said etching reagent, a nitric acid, an acetic acid, and water into 1:(13-17):(4-8): (4-8).

[Claim 3]

The crystal defect evaluation approach of the SOI wafer indicated by claim 1 or claim 2 characterized by setting to 0.01g or more and 0.1g or less the content of the iodine contained in said etching reagent, or an iodide to the 1l. of the total volume of this etching reagent.

[Claim 4]

The crystal defect evaluation approach of the SOI wafer indicated by any 1 term of claim 1 characterized by performing etching of said SOI layer so that the remnants thickness of the SOI layer after etching may be set to 10nm or more thru/or claim 3.

[Claim 5]

The crystal defect evaluation approach of the SOI wafer indicated by any 1 term of claim 1 characterized by the thickness of a SOI layer using a thing 200nm or less as a SOI wafer which performs said evaluation thru/or claim 4.

[Claim 6]

The etching reagent characterized by being that whose dirty rate of single crystal silicon it is the etching reagent used for etching of single crystal silicon, and iodine or an iodide is contained in the mixed liquor of fluoric acid, a nitric acid, an acetic acid, and water, and the capacity factor in the etching reagent of said nitric acid is max, and is 100 or less nm/min.

[Claim 7]

The etching reagent indicated by claim 6 to which the capacity factor of the fluoric acid in said etching reagent, a nitric acid, an acetic acid, and water is characterized by being 1:(13-17):(4-8): (4-8).

[Claim 8]

The etching reagent indicated by claim 6 or claim 7 to which the content of the iodine contained in said etching reagent or an iodide is characterized by being 0.01g or more and 0.1g or less to the 1l. of the total volume of this etching reagent.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIP are not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]****[Field of the Invention]**

This invention relates to the evaluation approach of etching a SOI wafer in more detail and evaluating a crystal defect, and the etching reagent used in the case of etching about the approach of evaluating the crystal defect of a semiconductor wafer.

**[0002]****[Description of the Prior Art]**

In recent years, since the SOI wafer which has the SOI structure where the SOI layer was formed on the silicon oxide which is electrically insulating is excellent in the rapidity of a device, low-power nature, high pressure resistance, a resistance to environment, etc., it attracts attention especially as a high performance LSI wafer for electron devices. The electron device with which this is formed in a silicon barrier layer since the embedding oxide film which is an insulator exists between a support substrate and a silicon barrier layer with a SOI wafer is because it has the big advantage that withstand voltage is high and the rate of a soft error of alpha rays also becomes low.

**[0003]**

Moreover, manufacture of a high grade and the semiconductor wafer of a low defect is called for with high integration of a semiconductor device in recent years. For that purpose, it is important to evaluate correctly the crystal defect which exists in a semiconductor wafer, and in order to reduce the defect of these semiconductor wafers, it is necessary to grasp the stereo of the defect correctly and to take the suitable measures against it.

**[0004]**

The method of carrying out selective etching of the front face of a silicon single crystal wafer with the Secco liquid containing a potassium dichromate etc. as an approach of detecting the crystal defect of a silicon single crystal wafer, and observing the wafer front face after etching with an optical microscope etc. is used well (patent reference 1). Moreover, in addition to this, JIRUTORU liquid, a Wright reagent, etc. are known as an etching reagent using a chromic acid. However, since these etching reagents contain the chromium which is the harmful matter, the waste fluid processing poses a problem. Then, the so-called chromium loess etching reagent which does not contain chromium is developed (the patent reference 2 and patent reference 3).

**[0005]**

Moreover, when performing selective etching and detecting the crystal defect of the usual silicon single crystal wafer as mentioned above, and the above-mentioned Secco liquid is used as an etching reagent and it etches using a chromium loess etching reagent, the dirty rate of a silicon single crystal is comparatively as high-speed as 1 or more micrometer/min.

**[0006]**

On the other hand, since it will become difficult to observe a crystal defect unlike defective evaluation with the above silicon single crystal wafers (bulk wafer) if a SOI layer is completely removed by etching when selective etching is performed to the front face (SOI layer) of a SOI wafer when performing crystal defect evaluation in the SOI layer of a SOI wafer, the etching cost which can be etched will be limited to under the thickness of a SOI layer. Therefore, when the thickness of a SOI layer performs crystal defect evaluation of thin film SOI wafers, such as 1 micrometer or less

especially 200nm or less which need is increasing by in recent years, and 100nm or less, the etching reagent which has the dirty rate of the high speed of Secco liquid etc. cannot be applied.

[0007]

Then, generally, when evaluating the crystal defect of the SOI layer of a thin film SOI wafer, the dilution Secco etching method using the etching reagent which diluted the above-mentioned Secco liquid with water etc. is learned (nonpatent literature 1), and it is used as the standard approach of crystal defect evaluation of a SOI wafer.

[0008]

However, also although it said that it had diluted, this dilution Secco etching method was unchanging for using the Secco liquid containing the potassium dichromate which is the matter harmful as mentioned above, and when it evaluated the crystal defect of a SOI wafer, it had the problem that it had to take into consideration about the effect and waste fluid processing which are exerted on earth environment or the body.

[0009]

Although making a dirty rate small and performing crystal defect evaluation of a SOI wafer by on the other hand fully diluting a chromium loess etching reagent as shown in the above-mentioned patent reference 2 and the patent reference 3 with water like the dilution Secco etching method is also considered In this case, there is a problem that it is possible that the selectivity of etching falls and the ability to detect of a crystal defect declines, and diluting the above-mentioned chromium loess etching reagent with water simply cannot only estimate the crystal defect of a thin film SOI wafer correctly.

[0010]

[Patent reference 1]

JP,6-103714,B

[Patent reference 2]

JP,7-263429,A

[Patent reference 3]

JP,11-238773,A

[Nonpatent literature 1]

The science of SOI, UCS semi-conductor base technical study group edit, rear rise company issue, p.307-308

[0011]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

Then, this invention is made in view of the above-mentioned trouble, and the purpose of this invention is to offer the etching reagent used for the crystal defect evaluation approach that the outstanding flaw detectability force can estimate the crystal defect of a SOI wafer, and its crystal defect evaluation approach using the etching reagent of the chromium loess which does not contain harmful chromium.

[0012]

[Means for Solving the Problem]

In order to attain the above-mentioned purpose, according to this invention, a SOI wafer is immersed into an etching reagent and a SOI layer is etched. It is the approach of evaluating the crystal defect of a SOI wafer by observing the etch pit formed in this SOI layer. As said etching reagent Iodine or an iodide is contained in the mixed liquor of fluoric acid, a nitric acid, an acetic acid, and water. The crystal defect evaluation approach of the SOI wafer which the capacity factor in the etching reagent of said nitric acid is the greatest thing, and is characterized by using what was adjusted so that the dirty rate of said SOI layer might become 100 or less nm/min is offered (claim 1).

[0013]

By using the above etching reagents and evaluating the crystal defect of a SOI wafer, in case the SOI layer of a SOI wafer is etched, the flaw detectability force which could perform thickness adjustment of a SOI layer easily when it was etching, since the dirty rate of an etching reagent was small, and was excellent since the selectivity of etching was also high can estimate the crystal defect of a SOI wafer. Moreover, since chromium does not contain in an etching reagent, it is not necessary to take into consideration to effect, waste fluid processing, etc. which are exerted on earth environment or

the body, and crystal defect evaluation of a SOI wafer can be performed easily and simple.

[0014]

At this time, it is desirable to make the capacity factor of the fluoric acid in said etching reagent, a nitric acid, an acetic acid, and water into 1:(13-17):(4-8): (4-8) (claim 2). Since a SOI layer can be etched with the etching reagent which has a suitable etching rate and the outstanding selectivity by adjusting the capacity factor of the fluoric acid in an etching reagent, a nitric acid, an acetic acid, and water at such a rate, a crystal defect can be evaluated efficiently and with high precision.

[0015]

Moreover, it is desirable to set to 0.01g or more and 0.1g or less the content of the iodine contained in said etching reagent or an iodide to the 1l. of the total volume of this etching reagent (claim 3). By containing iodine or an iodide in an etching reagent with such a content, it can prevent certainly that a stain (stain film) occurs on a wafer front face during etching. Moreover, this invention person etc. newly discovered that the dirty rate of an etching reagent changed very a lot according to the content of iodine or an iodide, when iodine or an iodide contained in the etching reagent, but if iodine or an iodide contains with the above contents in the etching reagent, he can control easily 100 or less nm/min of dirty rates of an etching reagent to 50 more or less nm/min.

[0016]

Furthermore, it is desirable to perform etching of said SOI layer so that the remnants thickness of the SOI layer after etching may be set to 10nm or more (claim 4).

Thus, in case the crystal defect of a SOI layer is observed with an optical microscope etc. after that by etching so that the remnants thickness of the SOI layer after etching may be set to 10nm or more, a crystal defect can be observed easily and with high precision.

[0017]

Moreover, the thickness of a SOI layer can use a thing 200nm or less as a SOI wafer which performs said evaluation (claim 5).

Thus, it becomes possible to evaluate a crystal defect by the crystal defect evaluation approach of the SOI wafer of this invention with high precision, without using the etching reagent containing chromium, even if the thickness of the SOI layer of the SOI wafer to evaluate is a super-thin film 200nm or less.

[0018]

Furthermore, according to this invention, it is the etching reagent used for etching of single crystal silicon, iodine or an iodide is contained in the mixed liquor of fluoric acid, a nitric acid, an acetic acid, and water, and the etching reagent characterized by being that whose dirty rate of single crystal silicon the capacity factor in the etching reagent of said nitric acid is max, and is 100 or less nm/min is offered (claim 6).

[0019]

If it is the etching reagent which has such a description, since the dirty rate at the time of etching single crystal silicon is small and the selectivity of etching is large, it can use suitable for crystal defect evaluation of a SOI wafer etc. Furthermore, since the etching reagent of this this invention does not contain chromium, it does not have a bad influence to earth environment or the body, and does not have the problem of waste fluid processing. Therefore, use of an etching reagent becomes easy.

[0020]

At this time, it is desirable that the capacity factor of the fluoric acid in said etching reagent, a nitric acid, an acetic acid, and water is 1:(13-17):(4-8): (4-8) (claim 7). It can consider as the etching reagent which has a suitable etching rate and the outstanding selectivity by adjusting the capacity factor of the fluoric acid in an etching reagent, a nitric acid, an acetic acid, and water at such a rate.

[0021]

Moreover, it is desirable that the contents of the iodine contained in said etching reagent or an iodide are 0.01g or more and 0.1g or less to the 1l. of the total volume of this etching reagent (claim 8).

When it was the etching reagent which contains iodine or an iodide with such a content, for example etches into a SOI wafer, it is easy to be able to prevent certainly that a stain (stain film) occurs on a wafer front face, and to control the dirty rate to 100 or less nm/min and 50 more nm/min or less.

[0022]

**[Embodiment of the Invention]**

Hereafter, although the gestalt of operation is explained about this invention, this invention is not limited to these.

this invention person etc. examined using the etching reagent of the mixed-acid system which does not contain harmful chromium to earth environment or the body as an etching reagent for evaluating the crystal defect in the SOI layer of a thin film SOI wafer. When etching a SOI wafer, in order to be able to perform thickness adjustment of the SOI layer of a thin film easily and to make it not reduce the flaw detectability force in that case, after raising the ratio of the nitric acid which has the effectiveness of being an oxidizer and speeding up the oxidizing velocity in a defective part, it conceived that it was required to reduce a dirty rate, and this invention was completed based on the following experimental results.

[0023]

**(Experiment 1)**

First, in order to raise the selectivity of etching, the etching reagent which raised the capacity factor of a nitric acid was produced, and the dirty rate was investigated.

In the selection etching reagent indicated by the patent reference 2 Since the volume ratio of fluoric acid (50 % of the weight of concentration) and a nitric acid (61 % of the weight of concentration) is 1:12 at the maximum, it is set to this experiment. The capacity factor of a nitric acid is set to 1:15. in order to raise the selectivity of etching first -- fluoric acid: -- The etching reagent which furthermore diluted both an acetic acid (99.7% of concentration), and water up to 3 times to fluoric acid, i.e., fluoric acid:nitric-acid:acetic-acid:water, = 1:15:3:3 (hereafter, in expressing the ratio of these 4 liquid, it always considers as this sequence.) The etching reagent used as a ratio was produced and it considered as the etching reagent which uses KI water solution (water solution made to dissolve 16.6g KI in 1l. water) as a stain inhibitor into 8l. of the etching reagent, adding 20ml (example 1 of an experiment). Then, it etched into the silicon single crystal wafer using the etching reagent, and the dirty rate was measured.

[0024]

At this time, the wafer used for etching is CZ silicon single crystal wafer of p mold, crystal orientation <100>, the resistivity cm of 15-21ohms, an oxygen density 15 - 25ppma. In addition, the oxygen density uses the value computed using the conversion factor of JEIDA (Japan Electronic Industry Development Association, current JEITA).

[0025]

Although the capacity factor of each matter in an etching reagent raised the ratio of water 3 times and had diluted it with the example 1 of an experiment compared with the selection etching reagent of 1:15:3:3 and the above-mentioned patent reference 2 as a result of measuring the dirty rate of the etching reagent of the above-mentioned example 1 of an experiment, it turned out that it is a very high dirty rate called about 1.54 micrometer/min.

[0026]

moreover, as an example of the dilution Secco liquid used for crystal defect evaluation of the conventional SOI wafer for the comparison Fluoric acid (50 % of the weight of concentration), a nitric acid (61 % of the weight of concentration), The etching reagent (dilution Secco liquid) which mixed the chromium content solution (solution which contains 10g, and 40g Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and 3H<sub>2</sub>O for K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in 1.6l. of solutions) by the volume ratio of 1:1.6:3.2, respectively was produced, and the dirty rate was measured. Consequently, it turned out that the dirty rates of dilution Secco liquid are about 0.065 micrometer/min (65 nm/min).

[0027]

Then, in order to reduce the dirty rate of the etching reagent of the above-mentioned example 1 of an experiment, the etching reagent which raised the capacity factor of an acetic acid and water twice rather than the etching reagent of the example 1 of an experiment, i.e., the etching reagent with which the capacity factor of each matter is set to 1:15:6:6, was produced (example 2 of an experiment). When the dirty rate of the obtained etching reagent was measured, the dirty rate is about 0.023 micrometer/min (23 nm/min), and it turned out that it can decrease at the rate below one half of the above-mentioned dilution Secco liquid.

[0028]

Furthermore, in order that the capacity factor of a nitric acid or fluoric acid might investigate the effect affect a dirty rate, the etching reagent (a capacity factor is 1:30:3:3 and the example 3 of an experiment) which raised the capacity factor of a nitric acid, and the etching reagent (a capacity factor is 2:15:3:3 and the example 4 of an experiment) which raised the capacity factor of fluoric acid were produced, and the dirty rate of each obtained etching reagent was measured. Consequently, the dirty rate of the example 3 of an experiment and the example 4 of an experiment is as high-speed as about 1.26 micrometer/min and about 8.14 micrometer/min respectively, and it turned out that it is not suitable for etching of a thin film SOI wafer. In addition, 20ml of KI water solutions is added like [ examples / 2-4 ] an example 1.

The above result is collectively shown in Table 1. In addition, the solution temperature before etching in [ any ] an etching reagent is 24\*\*1 degree C.

[0029]

[Table 1]

エッティング液(容量比)	エッチレート
実験例1(1:15:3:3)	1. 54 $\mu\text{m}/\text{min}$
実験例2(1:15:6:6)	0. 023 $\mu\text{m}/\text{min}$
実験例3(1:30:3:3)	1. 26 $\mu\text{m}/\text{min}$
実験例4(2:15:3:3)	8. 14 $\mu\text{m}/\text{min}$
希釈Secco液	0. 065 $\mu\text{m}/\text{min}$

[0030]

Moreover, although there is no generating of the stain film and the crystal defect was observed on the wafer front face after etching when the front face of the silicon single crystal wafer etched with the chromium loess etching reagent of the above-mentioned examples 1-4 of an experiment was observed, if the example 2 of an experiment was removed, the dirty rate was quick, and it was difficult for field ARE to occur on the front face after etching, and to be stabilized and to detect a crystal defect.

[0031]

Then, about the etching reagent (a capacity factor is 1:15:6:6) of the above-mentioned example 2 of an experiment which was fully able to reduce the dirty rate next, in order to check KI concentration dependency of the generating prevention effectiveness of the stain film, the next experiment was conducted.

[0032]

(Experiment 2)

First, 16.6g KI (0.1 mols) was dissolved in 1l. water, KI water solution was produced, and the capacity factor prepared 5 and the etching reagent which it added 15 or 20ml at a time for the KI water solution into 8l. of etching reagents of the chromium loess of 1:15:6:6, respectively. Since the weight of KI added by each etching reagent is about 0.083 and 0.249 and 0.332g, if the weight of KI contained in 1l. of three kinds of each etching reagent is calculated, it will be set to about 0.010 and 0.031 and 0.042g, respectively.

[0033]

And it etched into the same silicon single crystal wafer as experiment 1 using three kinds of produced etching reagents, and the wafer surface state after these three kinds of measurement of the dirty rate of an etching reagent and etching was observed. Drawing 2 plots the relation of the weight of KI and the dirty rate which are contained in 1l. of etching reagents. As shown in drawing 2 , even if it was slight KI weight increase, it became clear that a dirty rate becomes very large.

[0034]

Although addition of KI expected the generating prevention effectiveness of the stain film originally, the effectiveness was fully demonstrated by any concentration, observation of defect density was

stabilized and the possible thing was checked, it did not expect that a dirty rate changed with addition of KI slight in this way very a lot, but it was new discovery. When performing selective etching to a thin film SOI wafer using the etching reagent which consists of fluoric acid, a nitric acid, an acetic acid, water, and an iodide, this also takes the concentration (content) of an iodide into consideration, produces an etching reagent, and means that it must adjust so that it may become a predetermined dirty rate (100 or less nm/min).

[0035]

Furthermore, using the etching reagent of 1:15:5:5, like the above, KI water solution was plotted to 5, it experimented by 15 or 20ml having added at a time, and the capacity factor plotted the result of having measured the dirty rate, to drawing 2. Moreover, about the etching reagent of 1:15:4:4, it experimented only using what added 15ml of KI water solutions, and the result of having measured the dirty rate was also combined with drawing 2, and was plotted.

[0036]

As shown in drawing 2, it turned out that a capacity factor has KI concentration dependency of a dirty rate too also about the etching reagent of 1:15:5:5. In addition, it was checked that there is no generating of the stain film, both 1:15:5:5 and 1:15:4:4 are stabilized and it can perform observation of defect density.

[0037]

If KI which the capacity factor in an etching reagent is 1:15:(4-6):(4-6), and contains in 1l. of etching reagents from the above result is the range which is 0.01-0.04g, it is possible to be able to make a dirty rate into 30 or less nm/min certainly, and for there to be also no generating of the stain film, and for it to be stabilized and to perform evaluation of a crystal defect. Therefore, it turned out that such an etching reagent is very suitable as an etching reagent which evaluates the crystal defect of a thin film SOI wafer.

[0038]

Moreover, when the dirty rate was separately measured about the etching reagent which added 20ml of KI water solutions to 1:15:8:8, it turned out that they are about 3 nm/min. Therefore, although the dirty rate fell considerably when diluted to 1:15:8:8, when a SOI layer 100nm or less was evaluated, for example, it could be equal to practical use, but when it dilutes further and the dirty rate was reduced from this, in order for etching to take long duration, it turned out that it is not efficient.

[0039]

Furthermore, if it is the etching reagent which has the capacity factor of above-mentioned within the limits when an approximation line is calculated from the value plotted by drawing 2, even if it raises the weight of KI made to contain to 0.1g, it will be predicted that a dirty rate can be controlled to 100 or less nm/min. Moreover, although the dirty rate had some variations when the capacity factor added 0.1g KI to the etching reagent of 1:15:6:6 and actually etched the silicon single crystal wafer into it, all were 100 or less nm/min. Therefore, if KI contained in an etching reagent is the range which is 0.01-0.1g, since generating of the stain film can be prevented certainly and a dirty rate can be made into 100 or less nm/min and 50 more nm/min or less, it can use suitably as an etching reagent which evaluates the crystal defect of a thin film SOI wafer.

[0040]

It turned out that the capacity factor of a nitric acid is changed, and field ARE occurs on the wafer front face after etching, and it is hard to evaluate a crystal defect on the other hand when the capacity factor etched into the silicon single crystal wafer using the etching reagent (KI content is 0.010g) which added 5ml of KI water solutions used above to the mixed liquor of 1:18:6:6. Moreover, when the capacity factor of the nitric acid in an etching reagent was made small to less than 13, it turned out that the selectivity of a crystal defect falls and evaluation of the crystal defect in sufficient sensibility (flaw detectability force) becomes difficult. Therefore, it is judged that 13-17 are suitable as a capacity factor of a nitric acid.

[0041]

Hereafter, although the crystal defect evaluation approach of the SOI wafer of this invention is explained to a detail, this invention is not limited to these.

In evaluating a thin film SOI wafer in this invention, especially the SOI wafer that serves as a candidate for evaluation first is not limited, and can perform crystal defect evaluation to any SOI

wafer produced by the well-known SOI wafer production approach. As the production approach of a SOI wafer, when thickness produces the thin film SOI 1 micrometer or less How to exfoliate in an ion-implantation layer, after sticking the silicon wafer which poured in the hydrogen ion through other wafers and silicon oxide from a wafer front face (it is also called the ion-implantation exfoliating method and the smart cutting method (trademark).) After pouring in oxygen ion from a silicon wafer front face and forming an ion-implantation layer, there is the approach (SIMOX law) of forming silicon oxide etc. by carrying out elevated-temperature heat treatment.

[0042]

According to these production approaches, the thickness of a SOI layer can produce comparatively easily super-thin film SOI layers, such as 1 micrometer or less or 500nm or less, and 200 more nm or less, and the SOI wafer excellent in the homogeneity of the thickness of a SOI layer can be obtained.

[0043]

As an etching reagent used in order to detect the crystal defect in the SOI layer of such a SOI wafer, the etching reagent containing iodine or an iodide is used by the crystal defect evaluation approach of this invention into the mixed liquor of fluoric acid, a nitric acid, an acetic acid, and water.

[0044]

When producing such an etching reagent, the drug solution of the semi-conductor grade marketed can be used, for example, in fluoric acid (50 % of the weight), a nitric acid (61 % of the weight) can use EL class of Kanto chemistry incorporated company, and an acetic acid (99.7 % of the weight) can use the best of Kanto chemistry incorporated company for the object for the semi-conductors of Daikin Industries, LTD. Moreover, about water, when adhesion to wafers, such as dust and dirt, is taken into consideration at the time of etching processing, it is desirable to use the ultrapure water currently used in semi-conductor industry. Moreover, it is desirable to, produce a solid iodine molecule ( $I_2$ ) and the water solution of potassium iodide (KI) for example, and to add as iodine or an iodide.

[0045]

Under the present circumstances, these mixed ratios are adjusted so that it may be made for the capacity factor of a nitric acid to serve as max and the etching rate of a SOI layer may become 100 or less nm/min. If an etching rate becomes a rate exceeding 100 nm/min, since adjustment of the remnants thickness of the SOI layer by etching will become difficult, the variation for every SOI wafer to evaluate may become large, or it becomes easy to generate field ARE on the front face of a wafer after etching, and observation of a crystal defect may become difficult.

[0046]

As a concrete ratio of the etching reagent to produce, it is desirable to make the capacity factor of fluoric acid, a nitric acid, an acetic acid, and water into 1:(13-17):(4-8): (4-8). If the capacity factor of a nitric acid becomes less than 13, the selectivity of a crystal defect will fall, and there is a possibility that evaluation of the crystal defect in sufficient sensibility may become difficult.

Moreover, when the capacity factor of a nitric acid exceeds 17, it becomes easy to generate field ARE on the front face of etching, and observation of a crystal defect may become difficult.

[0047]

On the other hand, if the capacity factor of an acetic acid and water becomes less than four, since a dirty rate will become quick rapidly, control of etching cost is difficult and there is a possibility of stopping being suitable for evaluation of a thin film SOI wafer. Moreover, since a dirty rate becomes late too much conversely when the capacity factor of an acetic acid and water exceeds 8, it may be hard coming to carry out quick evaluation.

[0048]

Furthermore, like this invention, since it became clear that a dirty rate is greatly influenced with the amount of the iodine added as mentioned above or an iodide, it is necessary to adjust the amount of the iodine added to an etching reagent, or an iodide in the case of an etching reagent with a low dirty rate, in order to make it an etching rate not exceed 100 nm/min. It is desirable to specifically set to 0.01g or more and 0.1g or less the content of the iodine contained in an etching reagent or an iodide to the 11. of the total volume of an etching reagent. If iodine or an iodide is made to contain in such range, it not only can prevent generating of the stain film certainly in the case of etching, but it can

control easily 100 or less nm/min of dirty rates to 50 more or less nm/min.

[0049]

If it is the etching reagent adjusted so that it might become 100 or less nm/min about a dirty rate as mentioned above, even if the thickness of the SOI layer of the SOI wafer to evaluate is a super-thin film 200nm or less, etching can adjust the remnants thickness of a SOI layer easily, and it will become possible to evaluate a crystal defect with high precision.

[0050]

In addition, although what is necessary is just to observe the wafer front face after etching with an optical microscope or an electron microscope, observation of the crystal defect of a SOI layer is difficult to observe a crystal defect, if a SOI layer is completely removed by etching. Furthermore, it is difficult to control the remnants thickness of a SOI layer by etching with a precision sufficient to less than 10nm, and it has a possibility that the oxide-film front face of a substrate may be partially exposed in a wafer side depending on the case. Therefore, it is desirable to be referred to as 10nm or more as remnants thickness of the SOI layer after etching, and it is more desirable to be referred to as 20nm or more.

[0051]

[Example]

Although an example and the example of a comparison are shown and this invention is explained more concretely hereafter, this invention is not limited to these.

(An example, example of a comparison)

It etched by being immersed in the dilution Secco liquid (example of a comparison) which produced the thin film SOI wafer (a SOI layer front face is a mirror side) from which the thickness of a SOI layer is set to about 110nm by the ion-implantation exfoliating method, and used the obtained SOI wafer in the etching reagent (example) of the chromium loess of this invention, or said experiment 1. In addition, as an etching reagent of the chromium loess of an example, the capacity factor of each matter indicated to the experiment 2 used the etching reagent whose addition of KI water solution is 20ml (the weight of KI contained in 1l. of etching reagents is 0.042g) by 1:15:6:6.

[0052]

Moreover, when etching into a SOI wafer, the sample from which the remnants thickness of the SOI layer after etching differs was produced by each of an example and the example of a comparison by changing the etching processing time.

[0053]

And the SOI layer front face after etching was observed with the optical microscope (one 500 times the scale factor of this), the crystal defect consistency was measured, and it plotted to drawing 1 in quest of the relation between the remnants thickness of a SOI layer, and defect density. In addition, although the defect density (black dot) of the example in drawing 1 plots an observation consistency as it is, since the actual measurement was very small about the defect density (black trigonum) of the example of a comparison compared with the example, in order to, perform contrast with an example and the example of a comparison easily on the other hand, the value which doubled the observation consistency ten is plotted for convenience.

[0054]

Usually, since the integral imprint of the crystal defect of a SOI layer is carried out on the front face after the crystal defect which existed in the part by which etching removal was carried out etching since defect density becomes larger as the remnants thickness of a SOI layer becomes small, and etching cost becomes large namely, -- While the measurement result of drawing 1 makes sense, it turns out that the dilution Secco liquid used conventionally and good correlation are acquired, and the etching reagent of the chromium loess of this invention can be used as an alternative of dilution Secco liquid.

[0055]

Furthermore, since the defect density measured using the etching reagent of this invention has detected about about 10-time defect compared with conventional dilution Secco liquid, it turns out that it can become possible to also detect the small crystal defect which was not able to be detected in the former, defective detection can be carried out very much by high sensitivity, and highly precise crystal defect evaluation can be performed by that the selectivity of the etching reagent of

this invention is extremely excellent, and the crystal defect evaluation approach of this invention.

[0056]

In addition, this invention is not limited to the above-mentioned operation gestalt. The above-mentioned operation gestalt is instantiation, and no matter it may be what thing which has the same configuration substantially with the technical thought indicated by the claim of this invention, and does the same operation effectiveness so, it is included by the technical range of this invention.

[0057]

[Effect of the Invention]

As explained above, according to this invention, it has the sensibility more than the etching reagent containing conventional chromium, and the etching reagent of chromium loess with the small dirty rate of silicon (SOI layer) is offered. And it becomes possible to detect the crystal defect in a SOI layer by the outstanding flaw detectability force, and to evaluate it with high precision, without taking into consideration about the effect and waste fluid processing which are exerted on earth environment or the body, even if it is a thin film SOI wafer by using the etching reagent of this this invention.

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the graph which showed the relation between the remnants thickness of a SOI layer, and defect density.

[Drawing 2] It is the graph which plotted the relation of the weight of KI and the dirty rate which are contained in 1l. of etching reagents.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPPI are not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DESCRIPTION OF DRAWINGS**

---

**[Brief Description of the Drawings]**

**[Drawing 1]** It is the graph which showed the relation between the remnants thickness of a SOI layer, and defect density.

**[Drawing 2]** It is the graph which plotted the relation of the weight of KI and the dirty rate which are contained in 1l. of etching reagents.

---

**[Translation done.]**

**\* NOTICES \***

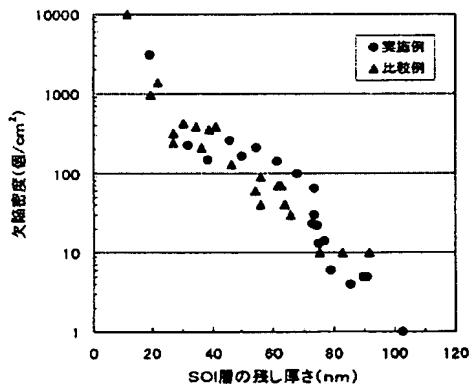
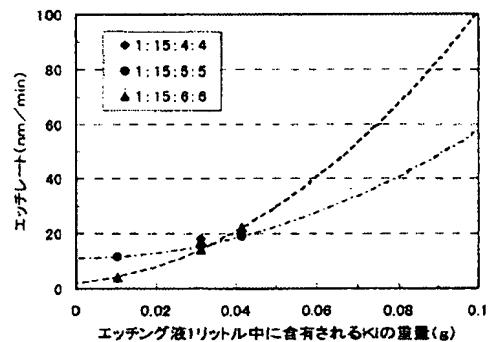
JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DRAWINGS**

---

**[Drawing 1]****[Drawing 2]**

---

[Translation done.]

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-235350

(43)Date of publication of application : 19.08.2004

(51)Int.Cl.

H01L 21/306  
H01L 21/66  
H01L 27/12

(21)Application number : 2003-020934

(22)Date of filing : 29.01.2003

(71)Applicant : SHIN ETSU HANDOTAI CO LTD

(72)Inventor : SATO HIDEKI  
TAKENAKA TAKUO  
SHINOMIYA MASARU

## (54) CRYSTAL DEFECT EVALUATING METHOD OF SOI WAFER AND ETCHING LIQUID

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a crystal defect evaluating method, along with an etching liquid used therefor, capable of evaluating crystal defects of an SOI wafer with an excellent defect detecting capability, using a chromium-less etching liquid that contains no toxic chromium.

**SOLUTION:** The SOT wafer is submerged in the etching liquid for etching of an SOI layer. The etch pit formed in the SOI layer is observed to evaluate crystal defects of the SOI wafer. The etching liquid contains iodine or iodide in the mixture liquid of hydrofluoric acid, nitric acid, acetic acid, and water, while maximum in capacity ratio in the etching liquid of nitric acid, with the etching rate of the SOI layer being adjusted to be 100nm/min or less.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

04.10.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-235350

(P2004-235350A)

(43) 公開日 平成16年8月19日(2004.8.19)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

H01L 21/308

H01L 21/66

H01L 27/12

F I

H01L 21/306

H01L 21/66

H01L 27/12

テーマコード(参考)

4M106

5FO43

T

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号

特願2003-20934 (P2003-20934)

(22) 出願日

平成15年1月29日 (2003.1.29)

(71) 出願人 000190149

信越半導体株式会社

東京都千代田区丸の内1丁目4番2号

(74) 代理人 100102532

弁理士 好宮 幹夫

佐藤 英樹

(72) 発明者 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越  
半導体株式会社半導体磯部研究所内

竹中 卓夫

群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越  
半導体株式会社半導体磯部研究所内

(72) 発明者 篠宮 勝

群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越  
半導体株式会社半導体磯部研究所内

F ターム(参考) 4M106 AA01 BA10 CB19 CB20

5F043 AA02 BB02 DD27 GG10

(54) 【発明の名称】 SOIウエーハの結晶欠陥評価方法およびエッチング液

(57) 【要約】

【課題】 有害なクロムを含有しないクロムレスのエッチング液を用いて、優れた欠陥検出能力でSOIウエーハの結晶欠陥を評価することのできる結晶欠陥評価方法、及びその結晶欠陥評価方法に用いられるエッチング液を提供する。

【解決手段】 SOIウエーハをエッチング液中に浸漬してSOI層のエッチングを行ない、該SOI層に形成されたエッチピットを観察することによりSOIウエーハの結晶欠陥を評価する方法であって、前記エッチング液として、フッ酸、硝酸、酢酸及び水の混合液中にヨウ素又はヨウ化物を含有し、前記硝酸のエッチング液中の容量比が最大のものであり、かつ前記SOI層のエッチレートが100nm/mi<sup>n</sup>以下となるように調整したものを用いることを特徴とするSOIウエーハの結晶欠陥評価方法。

【選択図】 なし

**【特許請求の範囲】****【請求項1】**

SOIウエーハをエッチング液中に浸漬してSOI層のエッチングを行ない、該SOI層に形成されたエッチピットを観察することによりSOIウエーハの結晶欠陥を評価する方法であって、前記エッチング液として、フッ酸、硝酸、酢酸及び水の混合液中にヨウ素又はヨウ化物を含有し、前記硝酸のエッチング液中の容量比が最大のものであり、かつ前記SOI層のエッチレートが100nm/min以下となるように調整したものを用いることを特徴とするSOIウエーハの結晶欠陥評価方法。

**【請求項2】**

前記エッチング液中のフッ酸、硝酸、酢酸及び水の容量比を、1：(13～17)：(4～8)：(4～8)とすることを特徴とする請求項1に記載されたSOIウエーハの結晶欠陥評価方法。

**【請求項3】**

前記エッチング液中に含有するヨウ素又はヨウ化物の含有量を、該エッチング液の総液量1リットルに対し0.01g以上、0.1g以下とすることを特徴とする請求項1または請求項2に記載されたSOIウエーハの結晶欠陥評価方法。

**【請求項4】**

前記SOI層のエッチングを、エッチング後のSOI層の残し厚さが10nm以上となるように行なうことを特徴とする請求項1ないし請求項3のいずれか一項に記載されたSOIウエーハの結晶欠陥評価方法。

**【請求項5】**

前記評価を行なうSOIウエーハとして、SOI層の厚さが200nm以下のものを用いることを特徴とする請求項1ないし請求項4のいずれか一項に記載されたSOIウエーハの結晶欠陥評価方法。

**【請求項6】**

単結晶シリコンのエッチングに用いられるエッチング液であって、フッ酸、硝酸、酢酸及び水の混合液中にヨウ素又はヨウ化物を含有したものであり、前記硝酸のエッチング液中の容量比が最大であり、かつ単結晶シリコンのエッチレートが100nm/min以下であるものであることを特徴とするエッチング液。

**【請求項7】**

前記エッチング液中のフッ酸、硝酸、酢酸及び水の容量比が、1：(13～17)：(4～8)：(4～8)であることを特徴とする請求項6に記載されたエッチング液。

**【請求項8】**

前記エッチング液中に含有されるヨウ素又はヨウ化物の含有量が、該エッチング液の総液量1リットルに対し0.01g以上、0.1g以下であることを特徴とする請求項6または請求項7に記載されたエッチング液。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、半導体ウエーハの結晶欠陥を評価する方法に関し、より詳しくはSOIウエーハをエッチングして結晶欠陥を評価する評価方法、及びエッチングの際に用いられるエッチング液に関するものである。

**【0002】****【従来の技術】**

近年、電気的に絶縁性のあるシリコン酸化膜の上にSOI層が形成されたSOI構造を有するSOIウエーハが、デバイスの高速性、低消費電力性、高耐圧性、耐環境性等に優れていることから、電子デバイス用の高性能LSIウエーハとして特に注目されている。これは、SOIウエーハでは支持基板とシリコン活性層の間に絶縁体である埋め込み酸化膜が存在するため、シリコン活性層に形成される電子デバイスは耐電圧が高く、 $\alpha$ 線のソフトエラー率も低くなるという大きな利点を有するためである。

**【0003】**

また、近年の半導体デバイスの高集積化に伴い、高純度かつ低欠陥の半導体ウエーハの製造が求められている。そのためには、半導体ウエーハ中に存在する結晶欠陥等の評価を正確に行なうことが重要であり、これら半導体ウエーハの欠陥を低減するために、その欠陥の実体を正確に把握し、それに対する適切な処置を施す必要がある。

**【0004】**

シリコン単結晶ウエーハの結晶欠陥を検出する方法としては、シリコン単結晶ウエーハの表面を重クロム酸カリウムを含有するSecco液等で選択エッチングして、エッチング後のウエーハ表面を光学顕微鏡等で観察する方法等がよく用いられる（特許文献1）。またその他に、クロム酸を用いたエッチング液として、ジルトル液やライト液などが知られている。しかしながら、これらのエッチング液は、有害な物質であるクロムを含有するため、その廃液処理が問題となる。そこで、クロムを含有しない、いわゆる、クロムレスエッチング液が開発されている（特許文献2及び特許文献3）。

**【0005】**

また、通常のシリコン単結晶ウエーハの結晶欠陥を上記のように選択エッチングを行なつて検出する際に、エッチング液として上記Secco液を用いたり、またクロムレスエッティング液を用いてエッチングを行なった場合、シリコン単結晶のエッチレートは $1\text{ }\mu\text{m}/\text{min}$ 以上と比較的高速である。

**【0006】**

一方、SOIウエーハのSOI層中の結晶欠陥評価を行なう場合、上記のようなシリコン単結晶ウエーハ（バルクウエーハ）での欠陥評価とは異なり、SOIウエーハの表面（SOI層）に選択エッチングを施した際にエッチングによりSOI層が完全に除去されてしまうと結晶欠陥の観察を行なうことが困難となるので、エッチング可能なエッティング代がSOI層の膜厚未溝に限定されてしまう。そのため、SOI層の厚さが $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下、特に近年需要が増加している $200\text{ nm}$ 以下や $100\text{ nm}$ 以下といった薄膜SOIウエーハの結晶欠陥評価を行う場合、Secco液等のような高速のエッチレートを有するエッティング液を適用することはできない。

**【0007】**

そこで、一般に、薄膜SOIウエーハのSOI層の結晶欠陥を評価する場合には、上記のSecco液を水等で希釈したエッティング液を用いる希釈Seccoエッティング法が知られており（非特許文献1）、SOIウエーハの結晶欠陥評価の標準的な方法として用いられている。

**【0008】**

しかし、この希釈Seccoエッティング法は、希釈しているといえども、上述のように有害な物質である重クロム酸カリウムを含有するSecco液を用いていることには変わりなく、SOIウエーハの結晶欠陥の評価を行なう際には、地球環境や人体に及ぼす影響や廃液処理について考慮しなければならないという問題があった。

**【0009】**

一方、上記特許文献2及び特許文献3に示されているようなクロムレスエッティング液を、希釈Seccoエッティング法のように水で十分に希釈することによりエッチレートを小さくしてSOIウエーハの結晶欠陥評価を行なうことも考えられるが、この場合、上記クロムレスエッティング液を単純に水で希釈するだけではエッティングの選択性が低下してしまい、結晶欠陥の検出能力が低下することが考えられ、薄膜SOIウエーハの結晶欠陥を正確に評価することができないという問題がある。

**【0010】****【特許文献1】**

特公平6-103714号公報

**【特許文献2】**

特開平7-263429号公報

**【特許文献3】**

特開平11-238773号公報

【非特許文献1】

SOIの科学、UCS半導体基盤技術研究会編集、リライズ社発行、p. 307-30

8

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明は上記問題点に鑑みてなされたものであって、本発明の目的は、有害なクロムを含有しないクロムレスのエッチング液を用いて、優れた欠陥検出能力でSOIウエーハの結晶欠陥を評価することのできる結晶欠陥評価方法、及びその結晶欠陥評価方法に用いられるエッチング液を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明によれば、SOIウエーハをエッチング液中に浸漬してSOI層のエッチングを行ない、該SOI層に形成されたエッチピットを観察することによりSOIウエーハの結晶欠陥を評価する方法であって、前記エッチング液として、フッ酸、硝酸、酢酸及び水の混合液中にヨウ素又はヨウ化物を含有し、前記硝酸のエッチング液中の容量比が最大のものであり、かつ前記SOI層のエッチレートが100nm/m in以下となるように調整したものを用いることを特徴とするSOIウエーハの結晶欠陥評価方法が提供される（請求項1）。

【0013】

SOIウエーハのSOI層のエッチングを行なう際に上記のようなエッチング液を用いてSOIウエーハの結晶欠陥の評価を行なうことによって、エッチング液のエッチレートが小さいためエッチングの際にSOI層の膜厚調整を容易に行なうことができ、またエッチングの選択性も高いため、優れた欠陥検出能力でSOIウエーハの結晶欠陥を評価することができる。また、エッチング液にクロムが含有されてないため、地球環境や人体に及ぼす影響、廃液処理等に対して考慮する必要がなく、容易かつ簡便にSOIウエーハの結晶欠陥評価を行なうことができる。

【0014】

このとき、前記エッチング液中のフッ酸、硝酸、酢酸及び水の容量比を、1：(13～17)：(4～8)：(4～8)とすることが好ましい（請求項2）。このような割合でエッチング液中のフッ酸、硝酸、酢酸及び水の容量比が調整されていることによって、適切なエッチングレート及び優れた選択性を有するエッチング液でSOI層のエッチングを行なうことができるため、効率的にかつ高精度に結晶欠陥を評価することができる。

【0015】

また、前記エッチング液中に含有するヨウ素又はヨウ化物の含有量を、該エッチング液の総液量1リットルに対し0.01g以上、0.1g以下とすることが好ましい（請求項3）。

このような含有量でエッチング液中にヨウ素又はヨウ化物を含有することによって、エッチング中にウエーハ表面にしみ（ステイン膜）が発生するのを確実に防止することができる。また、本発明者等は、エッチング液中にヨウ素又はヨウ化物が含有されている場合、エッチング液のエッチレートがヨウ素又はヨウ化物の含有量に応じて非常に大きく変化することを新たに発見したが、エッチング液中にヨウ素又はヨウ化物が上記のような含有量で含有されていれば、エッチング液のエッチレートを100nm/min以下、さらには50nm/min以下に容易に抑制することができる。

【0016】

さらに、前記SOI層のエッチングを、エッチング後のSOI層の残し厚さが10nm以上となるように行なうことが好ましい（請求項4）。

このように、エッチング後のSOI層の残し厚さが10nm以上となるようにエッチングを行なうことによって、その後SOI層の結晶欠陥を光学顕微鏡等で観察する際に、結晶欠陥の観察を容易にかつ高精度に行なうことができる。

**【0017】**

また、前記評価を行なうSOIウエーハとして、SOI層の厚さが200nm以下のものを用いることができる（請求項5）。

このように、本発明のSOIウエーハの結晶欠陥評価方法では、評価するSOIウエーハのSOI層の厚さが200nm以下の超薄膜であっても、クロムを含有するエッティング液を用いずに結晶欠陥の評価を高精度に行なうことが可能となる。

**【0018】**

さらに、本発明によれば、単結晶シリコンのエッティングに用いられるエッティング液であつて、フッ酸、硝酸、酢酸及び水の混合液中にヨウ素又はヨウ化物を含有したものであり、前記硝酸のエッティング液中の容量比が最大であり、かつ単結晶シリコンのエッチレートが100nm/min以下であるものであることを特徴とするエッティング液が提供される（請求項6）。

**【0019】**

このような特徴を有するエッティング液であれば、単結晶シリコンをエッティングする際のエッチレートが小さくかつエッティングの選択性が大きいため、例えばSOIウエーハの結晶欠陥評価等に好適に用いることができる。さらに、この本発明のエッティング液は、クロムを含有していないので、地球環境や人体に対する悪影響がなく、また廃液処理の問題もない。したがって、エッティング液の使用が容易となる。

**【0020】**

このとき、前記エッティング液中のフッ酸、硝酸、酢酸及び水の容量比が、1：(13～17)：(4～8)：(4～8)であることが好ましい（請求項7）。エッティング液中のフッ酸、硝酸、酢酸及び水の容量比がこのような割合で調整されていることによって、適切なエッチングレート及び優れた選択性を有するエッティング液とすることができる。

**【0021】**

また、前記エッティング液中に含有されるヨウ素又はヨウ化物の含有量が、該エッティング液の総液量1リットルに対し0.01g以上、0.1g以下であることが好ましい（請求項8）。

このような含有量でヨウ素又はヨウ化物を含有するエッティング液であれば、例えばSOIウエーハにエッティングを行なった際に、ウエーハ表面にしみ（ステイン膜）が発生するのを確実に防止できるし、またそのエッチレートを100nm/min以下、さらには50nm/min以下に抑制することが容易である。

**【0022】****【発明の実施の形態】**

以下、本発明について実施の形態を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

本発明者等は、薄膜SOIウエーハのSOI層中の結晶欠陥を評価するためのエッティング液として、地球環境や人体に対して有害なクロムを含有しない混酸系のエッティング液を用いることを検討した。その際、SOIウエーハをエッティングする時に薄膜のSOI層の膜厚調整を容易に行なうことができ、かつ欠陥検出能力を低下させないようにするために、酸化剤であり欠陥部分での酸化速度を速める効果を有する硝酸の比率を高めた上で、エッチレートを低下させることが必要であることを発想し、以下の実験結果を基に本発明を完成させた。

**【0023】****(実験1)**

先ず、エッティングの選択性を高めるために硝酸の容量比を高めたエッティング液を作製し、そのエッチレートを調べた。

特許文献2に記載されている選択エッティング液では、フッ酸（濃度50重量%）と硝酸（濃度61重量%）の体積比は最大でも1：1.2であるため、本実験においては、先ずエッティングの選択性を高めるためにフッ酸：硝酸の容量比を1：1.5とし、さらに酢酸（濃度99.7%）と水の両方をフッ酸に対し3倍まで希釈したエッティング液、すなわち、フッ

酸：硝酸：酢酸：水 = 1 : 1.5 : 3 : 3（以下、これら4液の比を表す場合には、常にこの順序とする。）の比率となるエッティング液を作製し、そのエッティング液8リットル中にステイン防止剤として、KI水溶液（16.6gのKIを1リットルの水に溶解させた水溶液）を20ml添加して、使用するエッティング液とした（実験例1）。続いて、そのエッティング液を用いてシリコン単結晶ウエーハにエッティングを行ない、そのエッチレートを測定した。

## 【0024】

このとき、エッティングに用いたウエーハは、p型、結晶方位<100>、抵抗率1.5~2.1Ωcm、酸素濃度1.5~2.5ppmaのCZシリコン単結晶ウエーハである。尚、酸素濃度はJEIDA（日本電子工業振興協会、現在のJEITA）の換算係数を用いて算出した値を用いている。

## 【0025】

上記実験例1のエッティング液のエッチレートを測定した結果、実験例1ではエッティング液中の各物質の容量比が1:1.5:3:3と上記特許文献2の選択エッティング液に比べて水の比率を3倍に高めて希釈しているにも関わらず、約1.54μm/minという極めて高いエッチレートであることがわかった。

## 【0026】

また比較のために、従来のSOIウエーハの結晶欠陥評価に用いられている希釈Secco液の一例として、フッ酸（濃度50重量%）、硝酸（濃度61重量%）、クロム含有溶液（溶液1.6リットル中にK<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>を10gとCu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>Oを40g含有する溶液）をそれぞれ1:1.6:3.2の体積比で混合したエッティング液（希釈Secco液）を作製して、そのエッチレートを測定した。その結果、希釈Secco液のエッチレートは、約0.065μm/min(65nm/min)であることがわかった。

## 【0027】

そこで、上記実験例1のエッティング液のエッチレートを低下させるために、実験例1のエッティング液よりも酢酸と水の容量比を2倍に高めたエッティング液、すなわち各物質の容量比が1:1.5:6:6となるエッティング液を作製した（実験例2）。得られたエッティング液のエッチレートを測定したところ、そのエッチレートは約0.023μm/min(23nm/min)であり、上記希釈Secco液の半分以下の速度に低減できることがわかった。

## 【0028】

さらに、硝酸またはフッ酸の容量比がエッチレートに及ぼす影響を調べるために、硝酸の容量比を高めたエッティング液（容量比が1:3.0:3:3、実験例3）、及びフッ酸の容量比を高めたエッティング液（容量比が2:1.5:3:3、実験例4）を作製し、得られた各エッティング液のエッチレートを測定した。その結果、実験例3及び実験例4のエッチレートはそれぞれ約1.26μm/min、約8.14μm/minと高速であり、薄膜SOIウエーハのエッティングには適さないことがわかった。尚、実施例2~4についても実施例1と同様にKI水溶液を20ml添加している。

以上の結果を表1にまとめて示す。尚、いずれのエッティング液の場合もエッティング前の液温は24±1°Cである。

## 【0029】

【表1】

エッティング液(容量比)	エッチレート
実験例1(1:15:3:3)	1.54 μm/min
実験例2(1:15:6:6)	0.023 μm/min
実験例3(1:30:3:3)	1.26 μm/min
実験例4(2:15:3:3)	8.14 μm/min
希釈Secco液	0.065 μm/min

**【0030】**

また、上記実験例1～4のクロムレスエッティング液によってエッティングされたシリコン単結晶ウエーハの表面を観察したところ、ステイン膜の発生はなく、エッティング後のウエーハ表面に結晶欠陥が観察されたが、実験例2を除いてはエッチレートが速く、エッティング後の表面に面アレが発生し、結晶欠陥を安定して検出することが困難であった。

**【0031】**

そこで、次にエッチレートを十分に低減することができた上記実験例2のエッティング液(容量比が1:15:6:6)について、ステイン膜の発生防止効果のKI濃度依存性を確認するために次の実験を行なった。

**【0032】****(実験2)**

先ず、16.6gのKI(0.1モル)を1リットルの水に溶解してKI水溶液を作製し、容量比が1:15:6:6のクロムレスのエッティング液8リットル中にそのKI水溶液をそれぞれ5、15、20mlずつ添加したエッティング液を用意した。それぞれのエッティング液に添加されたKIの重量は、約0.083、0.249、0.332gであるため、3種類の各エッティング液の1リットル中に含まれるKIの重量を計算すると、それぞれ約0.010、0.031、0.042gとなる。

**【0033】**

そして、作製した3種類のエッティング液を用いて実験1と同様のシリコン単結晶ウエーハにエッティングを行い、これら3種類のエッティング液のエッチレートの測定とエッティング後のウエーハ表面状態の観察を行った。図2は、エッティング液1リットル中に含有されるKIの重量とエッチレートとの関係をプロットしたものである。図2に示したように、わずかなKI重量の増加であってもエッチレートが非常に大きくなることが明らかとなった。

**【0034】**

KIの添加は、元来、ステイン膜の発生防止効果を期待したものであり、その効果はいずれの濃度でも十分に発揮され、欠陥密度の観察が安定して可能であることが確認されたが、このようにわずかなKIの添加によりエッチレートが非常に大きく変化することは予想しておらず新規な発見であった。このことは、フッ酸、硝酸、酢酸、水、ヨウ化物からなるエッティング液を用いて薄膜SOIウエーハに選択エッティングを行なう場合、ヨウ化物の濃度(含有量)も考慮してエッティング液を作製し、所定のエッチレート(100nm/m in以下)になるように調整しなければならないことを意味する。

**【0035】**

さらに、容量比が1:15:5:5のエッティング液を用いて上記と同様にKI水溶液を5、15、20mlずつ添加して実験を行い、エッチレートを測定した結果を図2にプロットした。また、1:15:4:4のエッティング液については、KI水溶液を15ml添加したもののみを用いて実験を行い、そのエッチレートを測定した結果も図2に併せてプロットした。

**【0036】**

図2に示したように、容量比が1:15:5:5のエッティング液についても、やはりエッチレートのKI濃度依存性があることがわかった。尚、1:15:5:5および1:15:4:4のいずれもステイン膜の発生はなく、欠陥密度の観察を安定して行なうことがで

きることが確認された。

#### 【0037】

以上の結果から、エッティング液中の容量比が1:15:(4~6):(4~6)で、エッティング液1リットル中に含有されるKIが0.01~0.04gの範囲であれば、エッチレートを確実に30nm/min以下にすることができるし、またステイン膜の発生もなく結晶欠陥の評価を安定して行なうことが可能である。したがって、このようなエッティング液は、薄膜SOIウエーハの結晶欠陥を評価するエッティング液として非常に好適であることがわかった。

#### 【0038】

また、1:15:8:8にKI水溶液20mlを添加したエッティング液について別途エッチレートを測定したところ、約3nm/minであることがわかった。したがって、1:15:8:8まで希釈するとエッチレートがかなり低下するものの、例えば100nm以下のSOI層を評価する場合には実用に耐え得るが、これよりさらに希釈してエッチレートを低下させると、エッティングに長時間をするため効率的でないことがわかった。

#### 【0039】

さらに、図2にプロットされた値から近似線を求めたところ、上記範囲内の容量比を有するエッティング液であれば、含有させるKIの重量を0.1gに高めてもエッチレートは100nm/min以下に抑制できることが予測される。また、実際に容量比が1:15:6:6のエッティング液に0.1gのKIを添加してシリコン単結晶ウエーハのエッティングを行なったところ、そのエッチレートは多少のバラツキはあったが、いずれも100nm/min以下であった。したがって、エッティング液に含有されるKIが0.01~0.1gの範囲であれば、ステイン膜の発生を確実に防止し、またエッチレートを100nm/min以下、さらには50nm/min以下にすることができるため、薄膜SOIウエーハの結晶欠陥を評価するエッティング液として好適に用いることができる。

#### 【0040】

一方、硝酸の容量比を変化させ、容量比が1:18:6:6の混合液に対して上記で使用したKI水溶液を5ml添加したエッティング液(KI含有量が0.010g)を用いてシリコン単結晶ウエーハにエッティングを行なったところ、エッティング後のウエーハ表面に面アレが発生してしまい、結晶欠陥を評価しにくいことがわかった。また、エッティング液中の硝酸の容量比を13未満に小さくすると、結晶欠陥の選択性が低下し、十分な感度(欠陥検出能力)での結晶欠陥の評価が困難になることがわかった。従って、硝酸の容量比としては13~17が好適であると判断される。

#### 【0041】

以下、本発明のSOIウエーハの結晶欠陥評価方法について詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

本発明において薄膜SOIウエーハを評価するにあたり、先ず評価対象となるSOIウエーハは特に限定されるものではなく、公知のSOIウエーハ作製方法で作製された何れのSOIウエーハにも結晶欠陥評価を行なうことができる。SOIウエーハの作製方法として、例えば膜厚が1μm以下の薄膜SOIを作製する場合には、ウエーハ表面から水素イオンを注入したシリコンウエーハを他のウエーハとシリコン酸化膜を介して貼り合せた後、イオン注入層で剥離する方法(イオン注入剥離法、スマートカット法(登録商標)とも呼ばれる。)や、シリコンウエーハ表面から酸素イオンを注入してイオン注入層を形成した後高温熱処理することによりシリコン酸化膜を形成する方法(SIMOX法)などがある。

#### 【0042】

これらの作製方法によれば、SOI層の膜厚が1μm以下、または500nm以下、さらには200nm以下といった超薄膜SOI層を比較的容易に作製することができ、SOI層の膜厚の均一性が優れたSOIウエーハを得ることができる。

#### 【0043】

このようなSOIウエーハのSOI層中の結晶欠陥を検出するために用いられるエッキン

グ液として、本発明の結晶欠陥評価方法では、フッ酸、硝酸、酢酸及び水の混合液中に、ヨウ素又はヨウ化物を含有したエッティング液を用いる。

#### 【0044】

このようなエッティング液を作製する場合、市販されている半導体グレードの薬液を用いることができ、例えば、フッ酸（50重量%）はダイキン工業株式会社の半導体用を、硝酸（61重量%）は関東化学株式会社のEL級を、酢酸（99.7重量%）は関東化学株式会社の特級を用いることができる。また、水については、エッティング処理時にゴミや汚れなどのウエーハへの付着を考慮すると半導体工業で使われている超純水を用いることが好ましい。また、ヨウ素又はヨウ化物としては、固体のヨウ素分子（I<sub>2</sub>）やヨウ化カリウム（KI）の水溶液を作製して添加することが好ましい。

#### 【0045】

この際、これらの混合比率は、硝酸の容量比が最大となるようにし、かつ、SOI層のエッティングレートが100nm/m in以下となるように調整する。エッティングレートが100nm/m inを超える速度になると、エッティングによるSOI層の残し厚さの調整が困難になるため、評価するSOIウエーハ毎のバラツキが大きくなったり、エッティング後のウエーハ表面の面アレが発生しやすくなり、結晶欠陥の観察が困難になる場合がある。

#### 【0046】

作製するエッティング液の具体的な比率としては、フッ酸、硝酸、酢酸及び水の容量比を1:(13~17):(4~8):(4~8)とすることが好ましい。硝酸の容量比が13未満になると結晶欠陥の選択性が低下し、十分な感度での結晶欠陥の評価が困難になる恐れがある。また、硝酸の容量比が17を超えるとエッティング表面の面アレが発生しやすくなり、結晶欠陥の観察が困難になることがある。

#### 【0047】

一方、酢酸及び水の容量比が4未満になると、エッチレートが急激に速くなるため、エッティング代の制御が困難であり、薄膜SOIウエーハの評価には適さなくなる恐れがある。また、酢酸及び水の容量比が8を超える場合、逆にエッチレートが遅くなり過ぎるため、迅速な評価を行いにくくなることがある。

#### 【0048】

さらに、本発明のようにエッチレートの低いエッティング液の場合、前述のように添加するヨウ素またはヨウ化物の量によりエッチレートが大きく影響を受けることが明らかとなつたので、エッティング液に添加するヨウ素またはヨウ化物の量を、エッティングレートが100nm/m inを超えないようにするために調整する必要がある。具体的には、エッティング液中に含有するヨウ素またはヨウ化物の含有量を、エッティング液の総液量1リットルに対し0.01g以上、0.1g以下とすることが好ましい。このような範囲でヨウ素またはヨウ化物を含有させれば、エッティングの際にステイン膜の発生を確実に防止できるだけでなく、エッチレートを100nm/m in以下、さらには50nm/m in以下に容易に抑制することができる。

#### 【0049】

以上のようにしてエッチレートを100nm/m in以下となるように調整したエッティング液であれば、評価するSOIウエーハのSOI層の厚さが例えば200nm以下の超薄膜であっても、エッティングによりSOI層の残し厚さを容易に調整でき、結晶欠陥の評価を高精度に行なうことが可能となる。

#### 【0050】

尚、SOI層の結晶欠陥の観察は、エッティング後のウエーハ表面を光学顕微鏡、あるいは電子顕微鏡等で観察すれば良いが、エッティングによりSOI層が完全に除去されてしまうと結晶欠陥の観察を行なうことが困難である。さらに、エッティングによりSOI層の残し厚さを10nm未満に精度良く制御するのは難しく、場合によっては、ウエーハ面内で部分的に下地の酸化膜表面が露出してしまう恐れがある。したがって、エッティング後のSOI層の残し厚さとしては10nm以上とすることが好ましく、20nm以上とすることがより好ましい。

## 【0051】

## 【実施例】

以下、実施例及び比較例を示して本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

## （実施例、比較例）

イオン注入剥離法によりSOI層の厚さが約110nmとなる薄膜SOIウエーハ(SOI層表面はミラー面)を作製し、得られたSOIウエーハを本発明のクロムレスのエッチング液(実施例)または前記実験1で用いた希釈Secco液(比較例)に浸漬してエッチングを行なった。尚、実施例のクロムレスのエッチング液としては、実験2に記載した各物質の容量比が1:15:6:6でKI水溶液の添加量が20ml(エッチング液1リットル中に含有されるKIの重量は0.042g)であるエッチング液を使用した。

## 【0052】

また、SOIウエーハにエッチングを行なう際にエッチング処理時間を変化させることにより、エッチング後のSOI層の残し厚さが異なる試料を実施例および比較例のそれぞれで作製した。

## 【0053】

そして、エッチング後のSOI層表面を光学顕微鏡(倍率500倍)により観察して結晶欠陥密度を測定し、SOI層の残し厚さと欠陥密度との関係を求め図1にプロットした。尚、図1における実施例の欠陥密度(黒丸)は実測密度をそのままプロットしたものであるが、一方比較例の欠陥密度(黒三角)については、実測値が実施例に比べて非常に小さかったので、実施例と比較例との対比を容易に行なうために、便宜上、実測密度を10倍した値をプロットしたものである。

## 【0054】

通常、SOI層の結晶欠陥は、エッチング除去された部分に存在した結晶欠陥がエッチング後の表面に積分転写されるので、SOI層の残し厚が小さくなればなるほど(すなわち、エッチング代が大きくなればなるほど)欠陥密度は大きくなるので、図1の測定結果は理にかなっているとともに、本発明のクロムレスのエッチング液は、従来用いられている希釈Secco液とよい相関が得られており、希釈Secco液の代替として用いることができることがわかる。

## 【0055】

さらに、本発明のエッチング液を用いて測定された欠陥密度は、従来の希釈Secco液に比べて約10倍程度の欠陥を検出していることから、本発明のエッチング液の選択性が極めて優れていること、また本発明の結晶欠陥評価方法によって、従来では検出できなかった小さい結晶欠陥も検出することが可能となり、非常に高感度で欠陥検出して高精度の結晶欠陥評価を行うことができることがわかる。

## 【0056】

なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

## 【0057】

## 【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、従来のクロムを含有するエッチング液以上の感度を有し、かつシリコン(SOI層)のエッチレートが小さいクロムレスのエッチング液が提供される。そして、この本発明のエッチング液を用いることによって、薄膜SOIウエーハであっても、地球環境や人体に及ぼす影響や廃液処理について考慮せずに、SOI層中の結晶欠陥を優れた欠陥検出能力で検出して高精度に評価することが可能となる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】SOI層の残し厚さと欠陥密度との関係を示したグラフである。

【図2】エッチング液1リットル中に含有されるKIの重量とエッチレートとの関係をプロットしたグラフである。

【図1】



【図2】

